

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-21156

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 L 81/02
23/04

識別記号

庁内整理番号

7342-4J
6609-4J

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-142040

⑰ 出 願 昭59(1984)7月9日

⑱ 発 明 者 井 筒 齊 大阪府泉南郡熊取町大字五門456-13

⑲ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ポリアリーレンスルフィドと α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体と、更に必要に応じて充填材とを溶融混合してなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は改善された機械的性質を有するポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは充填材不存在下あるいは充填材存在下においてポリアリーレンスルフィドに α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体を配合してなる耐衝撃性、柔軟性、成形時の応力歪の緩和などの機械的性質が改善された、ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物に関する。

(従来の技術および問題点)

ポリアリーレンスルフィドはナイロン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアセタール等のエンジニアリングプラスチックに比較し卓越した耐熱性、耐薬品性、剛性を有する高性能エンジニアリングプラ

ックとして注目されている。しかしながら、該樹脂は上記のエンジニアリングプラスチックに比較して延性に乏しく、脆弱であるという重大な欠点を有している。近年、従来の熱架橋型ポリアリーレンスルフィドと異なる線状ポリアリーレンスルフィドが開発されつつあるが、その場合でも結晶化状態では韌性に乏しい。

従来、ポリアリーレンスルフィドの耐衝撃性を改善するためガラス繊維等の充填材を配合することが行われているが、十分でなく、特に柔軟性が要求される用途や電子部品の封止時の応力歪の発生防止には効果がない。一方、柔軟性ポリマーとのポリマーブレンドは有力な方法であるが、柔軟でかつ耐熱性、耐薬品性に優れるポリマーが少ないことやポリアリーレンスルフィドとの相溶性が不十分のため、ポリアリーレンスルフィドの特徴を損なわず耐衝撃性、柔軟性が改善されたポリアリーレンスルフィドを得るに至っていない。




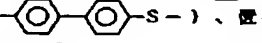

(問題点を解決するための手段)



本発明者は、上記の如き状況に鑑み、機械的性質が改善され、かつ耐熱性および耐薬品性の低下の少ないポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を得べく鋭意検討した結果、ポリアリーレンスルフィドに対し α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体を溶融混合することが有効で

あることを見出し、本発明に至ったものである。

即ち、本発明はポリアリーレンスルフィドと α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体と、更に必要に応じて充填材とを熔融混合してなることを特徴とするポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を提供するものである。

本発明においてポリアリーレンスルフィドは未架橋又は一部架橋したポリアリーレンスルフィド及びその混合物であって、ASTM法D-1238-74(315.5℃、5kg荷重)で測定したメルトフローレートが10~10000g/10分のものであり、用途に応じて種々の分子量のものが使用される。なお、該ポリアリーレンスルフィドは共重合

成分としてメタ結合 ()、エーテル結合 ()、スルホン結合 ()、ビフェニル結合 ()、置換フェニルスルフィド結合 ()、ここでRはアルキル、ニトロ、

フェニル、アルコキシ基を示す)、3官能フェニルスルフィド結合 () などを含有していてもよい。本発明で好ましく用いられる代表的なポリアリーレンスルフィドとしては、一般式  で示される構成単位を90

- 3 -

ス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、アスベスト、炭化ケイ素繊維、セラミック繊維、金属繊維、密化ケイ素繊維などの公知繊維状強化剤、および硫酸バリウム、硫酸カルシウム、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、ネフェリンシナイト、タルク、アタルバルジャイト、ウオラストナイト、PMF、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、フロマイト、三酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化鉄、二硫化モリブデン、黒鉛、石こう、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラスパウダー、シリカなどの公知の無機充填材が挙げられ、使用用途に応じてポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、通常0~1000重量部の範囲で適宜添加する。

本発明に於けるポリアリーレンスルフィドと α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体とを充填材存在下あるいは不存在下で熔融混合する方法としては特に制限はないが、例えばこれらを押出機や射出成形機を用いて熔融混合することができる。なお、熔融混合時の雰囲気は減圧下又は不活性ガス下、あるいは酸素含有ガス存在下とすることが可能である。

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、本発

- 5 -

モル%以上含む公知のポリフェニレンスルフィドが挙げられる。

また、本発明で使用する α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体におけるグリシジルメタクリレート含有量は通常0.5~30重量%、好ましくは1~20重量%であり、特に3~15重量%が好ましい。該含有量が0.5重量%未満ではポリアリーレンスルフィドと該共重合体との親和性向上効果が発揮できず、30重量%を超えると該共重合体自体の柔軟性が失われるため、組成物の耐衝撃性、柔軟性等が改良されない。この共重合体に用いる α -オレフィン成分として代表的なものはエチレン、プロピレンなどであり、更にブテン-1等の他の少量の共重合成分を含有することができる。

上記、 α -オレフィン-グリシジルメタクリレート共重合体はポリアリーレンスルフィド100重量部に対し、通常1~120重量部、好ましくは5~90重量部配合される。該配合量が1重量部未満ではポリアリーレンスルフィド組成物の耐衝撃性、柔軟性、成形時の応力歪の緩和等の機械的性質の改善が十分でなく、120重量部を超えるとポリアリーレンスルフィド本来の耐熱性、耐薬品性、剛性の低下が大きい。

本発明で必要に応じて用いられる充填材としては、ガラ

- 4 -

明の目的を損なわない範囲で他の公知のポリマー、例えばポリアミド類、ポリエステル類、ポリオレフィン類、ポリフェニレンオキシド、ポリイミド類、ポリサルホン類、ポリカーボネート等を熔融混合することができ、更に離型剤、滑剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、発泡剤、防錆剤、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等の公知の添加剤を加えることができる。

なお、本発明の効果を高める目的でビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環族系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などの種々の公知エポキシ樹脂を本発明の組成物に添加することも可能である。

(発明の効果)

本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、ポリアリーレンスルフィドが本来有する耐熱性、耐薬品性に優れるという特徴を生かしたまま、耐衝撃性、柔軟性、成形時の応力歪の緩和等の機械的性質が改善されており、射出成形、圧縮成形だけでなく、押出成形、中空成形、発泡成形、トランスファー成形等が可能であり、フィルム、シート、モノフィラメント、繊維等に成形することができる。又、最近注目されている電子部品の封止用途にも使用することができる。

- 6 -

(実施例)

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。なお、例中の部および%はすべて重量基準である。

実施例1～4および比較例1

ASTM D-1238-74で測定したメルトフローレートが140g/10分であるポリフェニレンスルフィド100部に対し、グリシジルメタクリレート含有量が10%のエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体を下記第1表に示す割合で用い、更にガラス繊維を組成物中のガラス繊維含有量が30%となる割合に加え、320℃の2軸押出機で熔融混合し、ペレット化してポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットをシリンダー温度310℃、金型温度130℃の条件で射出成形して物性測定用試験片を得、アイゾット衝撃強度 (ASTM D-256に準拠して測定、ノッチなし)、曲げ弾性率 (ASTM D-790に準拠して測定)、熱変形温度 (ASTM D-648に準拠して測定、ただし荷重18.8 kg/cm) を測定した。結果を第1表に示す。

- 7 -

第 1 表

	エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体の添加量 (部)	アイゾット衝撃強度 (ノッチなし) (kg・cm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	熱変形温度 (℃)
比較例1	0	14	90000	242
実施例1	10	20	87000	239
2	30	28	85000	233
3	90	40	75000	205
4	120	42	69000	180

- 8 -

実施例5～8および比較例2

メルトフローレートが50g/10分のポリフェニレンスルフィド100部に対し、グリシジルメタクリレート含有量が5%のエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体を下記第2表に示す割合に加え、295℃の押出機で熔融混合し、ペレット化してポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットをシリンダー温度300℃、金型温度130℃の条件で射出成形して物性測定用試験片を得、アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き)、曲げ弾性率、引張伸び (ASTM D-638に準拠して測定) を測定した。結果を第2表に示す。

- 9 -

第 2 表

	エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体の添加量 (部)	アイゾット衝撃強度 (ノッチ付き) (kg・cm/cm)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	引張伸び (%)
比較例2	0	2	40000	2
実施例5	2	3	40000	4
6	10	8	38000	14
7	30	16	35000	28
8	90	28	20000	53

- 10 -

実施例 9 ～ 12 および 比較例 3

メルトフローレートが 4800 g/10 分であるポリフェニレンスルフィド 100 部に対し、下記第 3 表に示すグリシジルメタクリレート含有量のエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体 15 部、球状シリカ〔電気化学工業製 PB-90〕150 部、ガラス繊維 50 部を加え、300℃の押出機で熔融混合し、ペレット化してポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットをシリンダー温度 290℃、金型温度 150℃の条件で射出成形して物性測定用試験片を得、アイゾット衝撃強度（ノッチなし）、曲げ強度（ASTM D-790 に準拠して測定）を測定した。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	グリシジル メタクリレー トの含有量 (%)	曲げ強度 (kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 (ノッチなし) (kg・cm/cm)
比較例 3	0	440	5.0
実施例 9	1	500	6.0
“ 10	3	545	7.0
“ 11	10	600	8.8
“ 12	20	550	7.1

- 11 -

実施例 13 ～ 14 および 比較例 4

メルトフローレートが 650 であるポリフェニレンスルフィド 100 部に対し、グリシジルメタクリレート含有量が 10% のプロピレン-グリシジルメタクリレート共重合体を下記第 4 表に示す割合で加え、310℃の押出機で熔融混合し、ペレット化してポリフェニレンスルフィド樹脂組成物のペレットを得た。このペレットをシリンダー温度 320℃、金型温度 80℃の条件で射出成形して物性測定用試験片を得、アイゾット衝撃強度（ノッチ付き）を測定した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表

	プロピレン-グリシ ジルメタクリレー ト共重合体の添加量 (部)	アイゾット 衝撃強度 (ノッチ付き) (kg・cm/cm)
比較例 4	0	3.1
実施例 13	20	4.5
“ 14	40	5.2

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

- 12 -